

水热法制备PZT纳米粉体物理化学环境

李 涛, 彭同江

(西南科技大学工程技术中心 四川 绵阳 621010)

【摘要】水热法是制备 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ (PZT)纳米粉体的一种有效方法,制备的PZT粉体分散性好、粒径小,符合化学计量比,不需要经高温煅烧,烧结活性高。该文基于电解质溶液理论和结晶学的观念,讨论了水热法制备PZT纳米粉体的物理与化学环境的特殊性,分析了PZT纳米晶成核与结晶生长的驱动力。

关键词 化学; 水热法; 纳米粉体; 物理; PZT
中图分类号 TN304 **文献标识码** A

Physical and Chemical Circumstance for Hydrothermal Processing PZT Nano-Powders

LI Tao and PENG Tong-jiang

(Engineering and Technology Center, Southwest University of Science and Technology Mianyang Sichuan 621010)

Abstract $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ (PZT) nano-powder was prepared efficiently by hydrothermal method, with the characteristics of good dispersion, small grain, high sintering activity and so on. From the theory of electrolyte solution and the idea of crystallography, the particularity of physical and chemical environment for preparing PZT nano-powder is discussed. The driving force of forming nuclei and crystal growth of PZT nano-crystal are analyzed.

Key words chemical; hydrothermal method; nano-powder; physical; PZT

水热法是一种制备无机材料的重要湿化学法,被广泛地用来制备和生长一些功能晶体材料。近年来,国内外采用水热法来制多种超细陶瓷粉体,如PZT、 BaTiO_3 等功能陶瓷粉体和 ZrO_2 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等结构陶瓷粉体^[1-2]。水热法制备的PZT陶瓷粉体具有分散性好、无团聚或少团聚、晶粒结晶良好、晶面显露完整等特点,极大地改善了相应陶瓷材料的性质,使水热条件下研究PZT陶瓷粉体的合成机理与其反应物理化学环境成为了研究热点^[2-3]。本文通过实验研究,探讨了水热法制备PZT纳米粉体的物理-化学环境。

1 实验

1.1 原料与设备

本文选用市售 TiO_2 分析纯粉体(天津产)、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 白色粉末(成都产)和 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 白色结晶粉末(成都产)为原材料,以KOH为矿化剂(天津产), H_2O 为溶剂。实验设备为FYX0.5型永磁旋转搅拌反应釜,反应釜的顶部安装有压力表测量反应体系的

压力,采用内置热电偶测量反应液的温度。

1.2 制备工艺

水热合成PZT纳米粉体的制备工艺过程如图1所示。

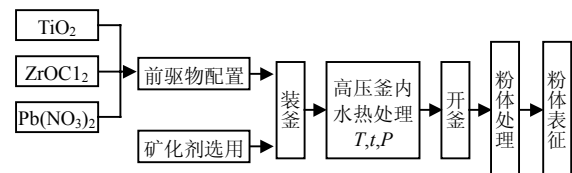


图1 水热合成PZT纳米粉体的制备工艺过程

实验是在浓度为5 M/L的KOH溶液中,在同一规格高压釜内进行了不同温度下的水热反应;溶液的填充度为80%~85%。根据气体状态方程 $P=nRT/V$,反应温度越高,釜内压力越大,因此,整个反应实质上是在不同温度、压力下进行的实验。

1.3 粉体表征

将粉体取出,过滤,用去离子水洗至中性,再用正丁醇洗,最后于90℃干燥12 h,用XRD(日本理学DMAX-III)、SEM(LEO S440)、DSC-TG、分光光

收稿日期: 2006-12-05; 修回日期: 2007-03-22

基金项目: 国家自然科学基金(10476023)

作者简介: 李 涛, (1974-), 男, 副教授, 主要从事铁电功能材料与纳米材料等方面的研究。

度计(721)等分析仪器进行表征。

2 实验结果

在水热条件220℃、2 h、5 M/L KOH时,制备的PZT纳米粉体的SEM照片如图2所示。从图2可知,PZT粉体粒子分散良好,粒子表面比较光洁,粒子呈立方体状,粒径约为0.5~1 μm。

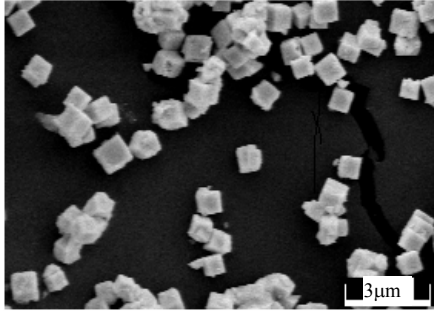


图2 水热合成PZT粉体的SEM照片

该样品的XRD图谱如图3所示。该图谱与JCPDS第330784号卡片所示的性能指标相符,粉体颗粒结晶比较完全,晶型发育较完整。该粉体全为典型钙钛矿结构的四方相PZT晶粒组成。

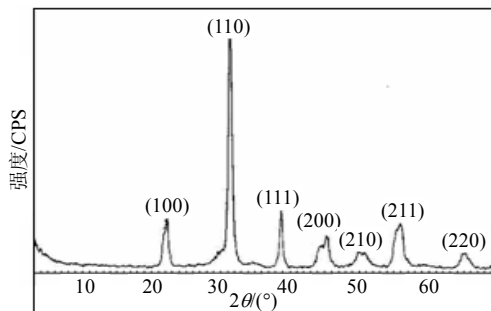


图3 水热合成PZT粉体的XRD图谱

该样品的DSC-TG曲线图如图4所示。由图可知,粉体中约含有质量百分比5%左右的水份,包括物理吸附水和氢氧化物的羟基水,主要在100℃~400℃之间蒸发和分解。该粉体在400℃已基本收缩完全。PZT粉体在1 100℃时远远超过PbO的熔点(886℃),也几乎没有失重。这主要是因为Pb在PZT粉体合成时已经进入了晶格内部,受到束缚,不象游离的PbO易于蒸发。该粉体在900℃时开始有放热表现,说明这时粉体开始烧结;在1 100℃时开始有吸热表现,同时开始出现明显失重现象,说明粉体已开始溶化蒸发;在1 200℃后出现强烈的吸热效应,同进伴随明显的失重现象,说明粉体已大量熔化蒸发,此时的温度应为PZT粉体烧结温度的上限。实验选定PZT粉体的烧结温度定为950℃~1 100℃。

用721分光光度计对PZT粉体进行元素分析表

明,该样品PZT粉体的锆钛铅化学计量比为Zr:Ti:Pb=0.521:0.479:0.997,与实验所要实现的化学计量比Zr:Ti:Pb=0.52:0.48:1基本相符,达到了按化学比配置和按化学比合成的目的。

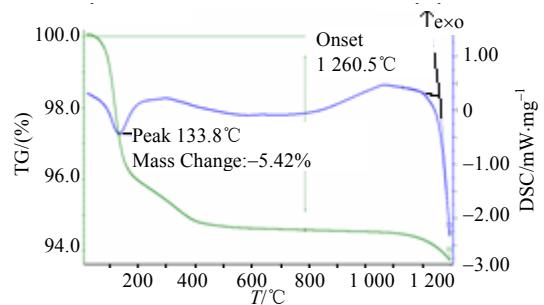


图4 水热合成PZT粉体的DSC-TG曲线图

3 高压釜内物理-化学环境讨论

3.1 物质的运动状态与物理环境

在高压釜内,当填充度为85%、温度达到220℃及以上时,釜内即全为液相所填充^[6]。此时,釜内物质状态可描述为:液相中存在许多流动的“气泡”,“气泡”内充满气相分子,“气泡”边界即是气-液两相界面,“气泡”的位置与大小时刻都在变化,其存在是时间统计的平均。由于高压釜是分段加热,釜体上、下部存在较小的温度差,物质分子除作无规则热运动外,还受到轴向温度梯度引起的微小浮力作用,沿釜内轴向形成微弱的对流运动,这种对流运动对反应离子起着一定的搅拌作用。

当温度由常温25℃(298 K)升高到釜内的反应温度220℃(493 K)时,其压力产生了数量级的变化,釜内压力由常压升至2.7 Mpa(由压力表测得),约为27个大气压。液相水已具有了气体的特性,使高压釜内形成了常压下无法形成的物理环境。

3.2 反应物在高压釜内的反应

实验所采用的TiO₂(锐钛矿型)粉体是由粒度为100~200 nm的小粒子团聚而成,如图5所示。TiO₂粉体在常温常压下不溶于水溶液,但在较高碱度的水热条件下,通过溶剂化过程和羟基化反应,其溶解度可随温度的升高而增大^[4]。ZrOCl₂·8H₂O为白色结晶粉末,迅速溶解于去离子水中,发生强烈的水解反应,形成无色透明的强酸性溶液。在反应液中碱度较高时生成白色絮状沉淀,其化学式可表示ZrO₂·n(H₂O)。这种无定形沉淀在常温常压下的溶解度很小,但在水热条件下其溶解度有较大的增大^[5]。Pb(NO₃)₂在较高碱性溶液中是以无定型絮状氢氧化铅沉淀的形式存在,这样三种氢氧化物相互作用,使PZT整个反应前驱混合液呈淡棕红色的悬浊液。

高压釜内PZT粉体形成的水热反应过程经历了“反应物溶解-晶核形成-晶体生长”三个阶段。因此,根据“溶解-沉淀”理论^[2],并结合实验的具体情况,将PZT粉晶体的水热合成过程用“溶解-成核-析晶”来描述。

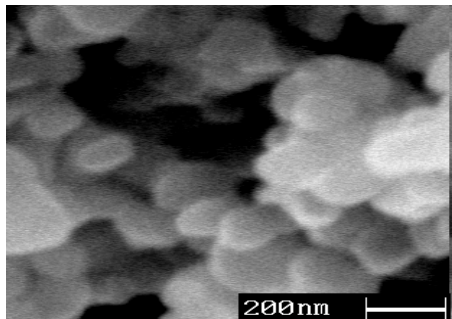


图5 二氧化钛粒子的SEM照片

3.3 晶体生长驱动力与化学环境

在等温等压的环境下,水热体系中Gibbs自由能变化可表示为:

$$dG = dG^{(l)} + dG^{(c)} = \mu^{(l)}dN + \mu^{(c)}dI + \gamma A \quad (1)$$

式中 $dG^{(l)}$ 和 $dG^{(c)}$ 分别为溶液相和结晶相的Gibbs自由能变化; $\mu^{(l)}$ 为形成晶核所需的原子在溶液相中的化学位; $\mu^{(c)}$ 为结晶相(晶粒)中单个原子的平均化学位; N 为溶液中上述原子的数目; I 为结晶相(晶粒)中原子数; $dN = -dI$; γ 为结晶相比表面自由能; A 为结晶相表面积。假设 $\mu^{(l)}$ 和 $\mu^{(c)}$ 与原子数无关,则形成一个原子数为 I 的晶核时,Gibbs自由能变化为:

$$\Delta G = \gamma A - (\mu^{(l)} - \mu^{(c)})I = \gamma A - \Delta\mu I \quad (2)$$

式中 γA 为形成的晶核表面自由能变化对体系Gibbs自由能变化的贡献; $\Delta\mu I$ 表示晶核体自由能变化对体系Gibbs自由能变化的贡献。

由于溶质离子形成的晶核尺寸小于临界尺寸时,新相出现所形成的界面造成较大的附加表面能,此时,晶核的形成就要克服一定的形成能。因此,在成核初期,体系温度的升高将有利于克服形成能,促进晶核的形成。

$R_c = 2\sigma\Omega/kT\ln\alpha$, 其中, α 为过饱和度; $\Delta G_c = 4\pi\sigma R_c^2/3$, 其中, σ 为比表面能。根据以上公式可知,体系过饱和度越大温度升高,其临界晶核越小,临界晶核的形成能越低,越有利于晶核的形成。

阿伦尼乌斯(Arrhenius)反应速率为^[7]:

$$J = A \exp[-16\pi\sigma^3\Omega^2/3k^3T^3(\ln\alpha)^2] \quad (3)$$

由式(3)可知,影响成核速率的主要因素有 T 和 α ,其中成核速率对过饱和度非常敏感,当过饱和度达到某一临界值时,成核速率迅速增大;同时,随着温度的升高,有利于PZT晶胚克服形成能形成晶核。

由溶液中结晶的驱动力为 $\Delta g = -kT\alpha$ 可知,只有当溶质处于过饱和度时,才能使 $\Delta g < 0$;同时增加体系的温度可使体系的自由能迅速降低,从而促进了PZT粉晶体的析晶。

实验表明,不同的溶质浓度较大地影响了PZT粉体的合成,如图6所示。这是因为当阳离子被溶解在水溶液中时,阴离子或阴离子团将被阳离子吸引,发生螯合反应。由溶质浓度与成核和生长速度的关系^[8]可知,随着温度或阴、阳离子浓度的增加,形成统计学意义上的成分和结构起伏,导致在某一瞬间就形成细小的、具有确定成分和结构,并带有一些阴、阳离子(离子团)的固相—晶胚。当溶质浓度较低时,阳离子和阴离子(或阴离子团)的结合能比它们孤立时可能要高,它们在溶液中可统计地出现和消失。随着浓度的增加,晶胚的稳定性也增加,成核率急剧上升。当晶核稳定时,过剩的阳离子和阴离子将使它们稳定存在,此时晶核将生长。因此,较高的铅、钛、锆离子的过饱和度保证了阳离子和阴离子来源,也就保证了PZT晶粒的生长。

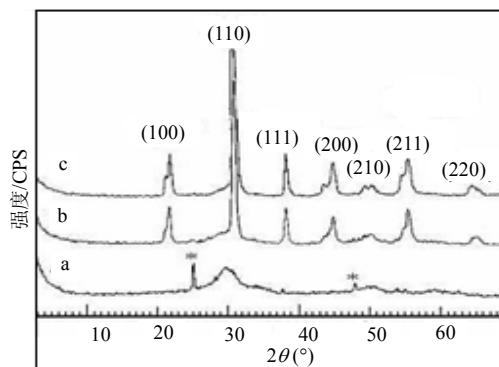


图6 不同原料浓度(Pb^{2+})时水热合成PZT粉体的XRD
(a) 0.05 M/L, (b) 0.15 M/L, (c) 0.30 M/L。

4 结束语

水热合成的PZT粉体粒子均匀,分散性好,物相单一,晶面显露完整,符合化学计量比,具有较高的烧结活性。

高压釜内是一种特殊的物理化学环境,反应物的反应经历了“溶解-成核-析晶”过程,其结晶驱动力为反应体系的温度和溶质的过饱和度。

参 考 文 献

- [1] BEAL K C. Precipitation of lead zirconate titanate solid solutions under hydrothermal conditions[J]. *Advances in Ceramics*, 1987, 21: 33-41.
- [2] DAWSON W J. Hydrothermal synthesis of advanced ceramic powders[J]. *Am Ceram Soc Bull*, 1988, 67(10): 1673-1678.

(下转第463页)

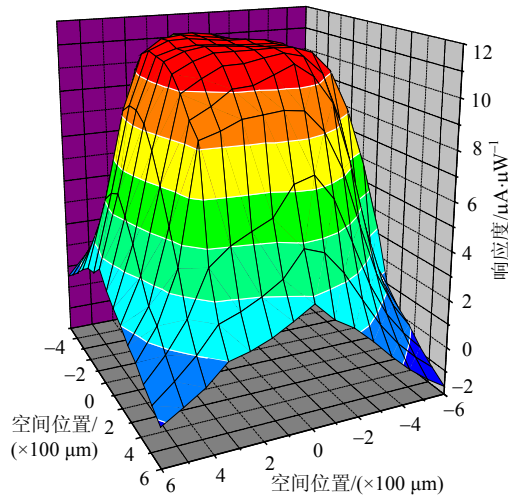


图3 $0.9V_b$ 时, APD的响应度随空间位置变化

4 结束语

针对InGaAs/InP APD光电探测器的特性, 本文论述了其静态特性测试的设计思想和具体环节, 设计了操作简单效率高的测试系统。测试结果表明, 相比其他方法, 本文使用的测试方法简单有效, 得到的数据符合物理实际。

参考文献

- [1] 罗家强. 半导体光电探测器的发展及应用[J]. 世界电子元器件, 2002, 07: 41-43.
 [2] ERNESTO G, AVILA R E, FERRER J. Development of a novel planar-construction avalanche photodiode[J]. IEEE Trans Nuclear Science, 2001, 48(4): 1211-1214.

- [3] PEARSALL T P, CAPASSO F, NAHORY R E, et al. The band structure dependence of impact ionization by hot carriers in semiconductors: GaAs[J]. Solid-State Electronics, 1978, 21: 297.
 [4] JIAN Wei, XIA Feng-nian, FORREST S R. A high-responsivity high-bandwidth asymmetric twin-waveguide coupled InGaAs-InP-InAlAs avalanche photodiode[J]. IEEE Photon Technol Lett, 2002, 14(11): 1590-1592.
 [5] KINSEY G S, CAMPBELL J C, DENTAI A G. Waveguide avalanche photodiode operating at 1.55 μm with a gain-bandwidth product of 320 GHz[J]. IEEE Photon. Technol Lett, 2001, 13(8): 842-844.
 [6] ZHENG X G, HSU J S, HURST J B, et al. Long-wavelength In_{0.53}Ga_{0.47}As-In_{0.52}Al_{0.48}As large-area avalanche photodiodes and arrays[J]. IEEE J Quantum Electron, 2004, 40(8): 1068-1073.
 [7] ZHENG X G, HSU J S, SUN X, et al. A 12 \times 12 In_{0.53}Ga_{0.47}As-In_{0.52}Al_{0.48}As avalanche photodiode array[J]. IEEE J Quantum Electron, 2002, 38(11): 1536-1540.
 [8] MEICHIOR H, LYNCH W T. Signal and noise response of high speed germanium avalanche photodiodes[J]. IEEE Trans Electron Devices, 1966, 13: 829.
 [9] URGLL J, LEGUERRE J R. Experimental determination of the avalanche region of one-sided abrupt barriers[J]. Solid-State Electron, 1974, 17: 239-244.
 [10] STILLMAN G E, COOK L W, BULMAN G E. Long-wavelength(1.3~1.6 μm) detectors for fiber-optical communications[J]. IEEE Trans Electron Devices, 1982, 29: 1355-1371.

编辑 黄 莘

(上接第452页)

- [3] TRN K, BALACHANDRAN R. Direct precipitation of lead zirconate titanate by hydrothermal method[J]. Mater Res Bull, 1984, 19: 1479-1488.
 [4] 施尔畏, 夏长泰, 仲维卓, 等. 水热条件下钛酸钡晶粒形成机理[J]. 硅酸盐学报, 1996, 24(1): 45-52.
 [5] 郑燕青, 施尔畏, 李文军, 等. 水热反应条件二氧化锆同质变体的形成[J]. 中国科学(E辑), 2001, 31(4): 289-295.

- [6] 张克从, 张乐惠. 晶体生长[M]. 北京: 科学出版社, 1981: 234.
 [7] 徐如人, 庞文琴. 无机合成与制备化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2002: 582.
 [8] 王中林, 康振川. 功能与智能材料-结构演化与结构分析[M]. 孙家枢, 译. 北京: 科学出版社, 2002.

编辑 黄 莘